Molekulartheoretische Studien über Umkehr thermodynamisch irreversibler Vorgänge und über Wiederkehr abnormaler Zustände

Von

M. v. Smoluchowski

(Mit 2 Textfiguren)

Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung IIa, 124. Band, 5. Heft

Wien, 1915

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Druckschriften

der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien

(Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse).

Periodische Publikationen.

[Physik.]

Aus den Sitzungsberichten, 122. Bd. (1913).

Benndorf H., Über die Bestimmung von Azimut und scheinbarem Emergenzwinkel longitudinaler Erdbebenwellen. (Mit 1 Textfigur.) Als »Mitteilung der Erdbeben-Kommission«, Neue Folge, Nr. XLVI erschienen. . . . . K 0·60

Eder J. M., Photographische Sensibilisierung durch Blutfarbstoffe. (Mit 2 Textfiguren.) K 0·40

— Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Metallen nach dem internationalen System (Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, Zn). . . K 0·90

Exner F. M., Über monatliche Witterungsanomalien auf der nördlichen Erdhälfte im Winter. (Mit 5 Karten im Texte und 4 Textfiguren.) . . . . K 2·60

Flamm L. und **Mache H.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXVIII. Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator. (II. Mitteilung.) . . . . K 0·30

— und **Mache H.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LIV. Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator. (III. Mitteilung.) . . . . K 0·50

Forchheimer Ph., Der Wolkenbruch im Grazer Hügelland vom 16. Juli 1913. (Mit 1 Karte.) K 0·60

Friedmann F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIX. Experimentelle Bestimmung der Schwankungen in der Reichweite bei den einzelnen α-Teilchen. (Mit 4 Textfiguren.) . . . . K 0·60

Hann J., v., Die gleichzeitigen interdiurnen Luftdruck- und Temperaturänderungen auf dem Sonnblickgipfel (3105 *m*) und zu Salzburg (430 *m*) mit Bemerkungen über die unperiodischen Luftdruckschwankungen. . . . . K 2·60

Hess V. F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLVI. Über den Ursprung der durchdringenden Strahlung. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·90

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LIII. Über das Verhalten der durchdringenden Strahlung in Höhen von 1000 bis 4000 *m*. . . . . K 0·30

Jäger G., Kapillarität, Verdampfung und Molekelgröße. (Mit 4 Textfiguren.) . . . K 0·40

— Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes u. der Raoult'schen Gesetze. K 0·60

Kailan A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXIX. Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte. . . . . K 1·10

— Mitteilungen aus dem Institute für Radiumforschung. XL. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 6. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf die Jodide der alkalischen Erden. . . . . K 0·80

— Mitteilungen aus dem Institute für Radiumforschung. XLI. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 7. . . . . K 0·70

Kofler M., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LI. Über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·60

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LII. Löslichkeit der Ra-Emanation in wässerigen Salzlösungen. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·50

Lang V., v., Über einen Satz der stereographischen Projektion. (Mit 2 Textfiguren.) K 0·40

Meyer St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLVIII. Über die Lebensdauer von Uran und Radium. . . . . K 0·40

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. L. Bemerkungen über die Löslichkeit von Radiumemanation und anderen Gasen in Flüssigkeiten. (Mit 4 Textfiguren.) . . . . K 0·70

Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLVII. Über kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen. . . . . K 0·30

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LV. Über kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen. II. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·60

— und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLII. Über Versuche zur Trennung des Radium *D* von Blei . . . . K 0·30

— und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIII. Über Radioelemente als Indikatoren in der analytischen Chemie. . . . . K 0·30

— und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIV. Über die elektrochemische Vertretbarkeit von Radioelementen. (Mit 4 Textfiguren.) K 0·60

— und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLV. Über die Gewinnung von Polonium. . . . . K 0·20

Pöch R., XXXII. Mitteilung der Phonogramm-Archivs-Kommission der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Beschreibung einer modifizierten Type des Archiv-Phonographen mit Motorantrieb und Repetiervorrichtung. (Mit 2 Textfiguren.) K 0·50

Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung IIa, 124. Band, 5. Heft, 1915

Molekulartheoretische Studien über Umkehr thermodynamisch irreversibler Vorgänge und über Wiederkehr abnormaler Zustände

Von

M. v. Smoluchowski

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1915)

Die beiden Haupteinwände, welche seitens der dogmatischen Thermodynamik gegen die Molekularkinetik vorgebracht wurden, sind bekanntlich der Loschmidt'sche Umkehreinwand und der Poincaré'sche Wiederkehreinwand, welche beide dahin zielen, daß thermodynamische Irreversibilität sich auf keinerlei Weise mittels der Mechanik konservativer Molekularsysteme erklären lasse.[1] Man hat oft versucht, diese Einwände in Anlehnung an Boltzmann's Gedanken durch mehr oder weniger klare Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen von allgemeiner Natur zu entkräften.[2] Doch scheint es eigentlich passender, es klar herauszusagen, daß der Molekularkinetik zufolge sämtliche Vorgänge prinzipiell reversibel sind, und zu untersuchen, in welcher Weise in bestimmten Fällen trotzdem eine scheinbare Irreversibilität vorgetäuscht wird.

Der erste Versuch einer Spezialuntersuchung[3] in dieser Richtung wurde geliefert, als es gelang, ein fingiertes Beispiel

[1] Siehe z. B. den trefflichen Artikel von P. u. T. Ehrenfest in der Enzyklop. d. math. Wissensch., IV, 2, II.

[2] Z. B. Gibbs' »Umrührvorgang« (Statistische Mechanik, XII. Kap.).

[3] M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, 1913, p. 418; Göttinger Vorträge über kinet. Theorie, Teubner 1914, p. 89.

aufzufinden (Brown'sche Bewegung eines unter Einfluß einer elastischen Kraft stehenden Teilchens), in welchem sich der allmähliche Übergang vom thermodynamisch irreversiblen Verhalten (durch innere Reibung verzögerte Bewegung gegen die Ruhelage hin) zur ungeordneten Brown'schen Molekularbewegung mathematisch genau verfolgen läßt.

Nachdem ich nun kürzlich die Formeln[1] abgeleitet habe, welche in analoger Weise für den Fall einer kolloidalen Lösung den Übergang zwischen dem Stadium gewöhnlicher irreversibler Diffusion und dem Stadium der ungeordneten automatischen Konzentrationsschwankungen darzustellen erlauben, möchte ich im folgenden weitere Untersuchungen über das obige Thema anknüpfen, wobei der Vorteil ins Gewicht fällt, daß betreffs dieser Vorgänge bereits experimentelles Beobachtungsmaterial zur Verfügung steht, das leicht noch weiter vervollständigt werden könnte.

I. Umkehrbarkeit der Zeitfolge.

In ähnlicher Weise, wie in dem früher erwähnten fingierten Beispiele geschlossen werden konnte, daß die den molekularen Vorgang darstellende Formel auch für den umgekehrten Zeitverlauf gültig ist, kann man auch in dem jetzigen Falle nachweisen, daß hier das von Loschmidt geforderte Verhalten vorliegt, indem man die betreffenden Formeln (18) l. c. zu Hilfe zieht. Dieselben besagen folgendes:

Wenn sich in einem bestimmten Augenblick in einem gegebenen Volumteile n Teilchen einer kolloidalen Lösung befinden, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß sich jene Anzahl im Laufe der Zeit t um k vermehre oder vermindere:

$$\left.\begin{aligned} P_n(+k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{k+m}}{(k+m)!} \\ P_n(-k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

[1] M. v. Smoluchowski, diese Sitzungsber., *123*, 2381 (1914).

Hierbei bedeutet ν die normale Anzahl von Teilchen, welche auf jenes Volum bei gleichmäßiger Verteilung entfallen würde, und P kann man als jenen Bruchteil der anfänglich darin enthaltenen Kolloidsubstanz auffassen, welcher sich daraus unter Annahme der üblichen Diffusionstheorie in der Zeit t entfernen würde, falls jenes Volum anfangs von reinem Lösungsmittel umgeben wäre. Dieser Wert von P hängt somit vom Diffusionskoeffizienten D, der Zeit t und den Dimensionen des betreffenden Volumteiles ab. Im Falle, wenn derselbe eine planparallele Schichte von der Dicke h bildet, haben wir:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}], \tag{2}$$

wo zur Abkürzung $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$ gesetzt ist.

Bei oftmaliger Wiederholung der Beobachtung erhält man also die Anzahl Fälle, wo die Zahl n erscheint und darauf eine Zahl $(n+k)$ folgt, indem man $P_n(+k)$ mit der Größe $W(n)$ multipliziert, welche die Wahrscheinlichkeit ausdrückt, daß im Zustande statistischen Gleichgewichtes die Teilchenzahl n bestehe:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}. \tag{3}$$

Nun läßt sich durch Einsetzen der betreffenden Ausdrücke leicht direkt nachweisen, daß die Identität besteht:

$$W(n) P_n(+k) = W(n+k) P_{n+k}(-k). \tag{4}$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite bedeutet aber nun in analoger Weise die Anzahl Fälle, wo die Zahl $(n+k)$ sich um k Einheiten vermindert, also wieder auf n zurückgeht. Daher ist auch allgemein im stationären Zustand die Wahrscheinlichkeit, daß auf die Zahl n eine m folge, gleich der Wahrscheinlichkeit, daß in einem gleich großen Zeitintervall der Zahl n eine m vorausgegangen sei.

Dieser die Gleichberechtigung des positiven und negativen Zeitverlaufes illustrierende Satz erfordert also, daß bei

systematischen Bestimmungen der wechselnden Teilchenzahlen die Anzahl der Ambogruppen $(n\,m)$ und $(m\,n)$ gleich sei. Tatsächlich genügt die von Svedberg angegebene Beobachtungsreihe, welche ich in der erwähnten Arbeit einer statistischen Untersuchung unterzogen habe, annähernd dieser Relation: die in der Tabelle p. 2402 (l. c.) symmetrisch zu beiden Seiten der Diagonale stehenden Häufigkeitszahlen sind so nahe gleich, als man das in Anbetracht des erheblichen Einflusses zufälliger Fehler nur erwarten kann.

Wie von vornherein zu erwarten war, erfüllen also die von uns für die beiden Spezialfälle entwickelten Formeln die Loschmidt'sche Forderung der Umkehrbarkeit der Zeitfolge. Nun wollen wir näher untersuchen, wie trotzdem der Charakter der Irreversibilität zustande kommen kann.

II. Wiederkehr- und Erwartungszeit molekularer Zustände.

A. Intermittierende Beobachtung.

Als Zermelo gegen Boltzmann's Irreversibilitätserklärung den Poincaré'schen Wiederkehrsatz ins Treffen führte, suchte Boltzmann[1] diesen Einwand dadurch zu entkräften, daß er für einen gewissen Fall die Länge des Zeitraumes abschätzte, nach dessen Verlauf der ursprüngliche molekulare Zustand wiederkehrt. Die ganz ungeheure Länge jenes Zeitraumes sah er als Beweis an, daß die Umkehr thermodynamisch irreversibler Vorgänge zwar manchmal vorkommen müsse, aber in der täglichen Praxis nicht beobachtet werden könne.

Nachdem wir aber seither eine ganze Reihe von sogenannten molekularen Schwankungsvorgängen kennen gelernt haben, wo man das »antientropische« Verhalten direkt beobachten kann, erscheint es erwünscht, ein Kriterium aufzusuchen, nach welchem man beurteilen könnte, ob ein gegebener Vorgang in den Anwendungsbereich des Entropiesatzes fällt oder nicht.

---

[1] L. Boltzmann, Ann. d. Phys., *57*, 773 (1896).

Die Boltzmann'sche Berechnungsweise des Poincaré'schen Periodizitätszyklus eignet sich hierzu nicht, denn sie stellt nur fest, nach welcher Zeit die einzelnen Moleküle einer gewissen Gasmenge in dieselben Geschwindigkeits- und Raumgebiete zurückkehren könnten, die sie anfangs eingenommen haben. Sie bezieht sich also nicht auf den beobachtbaren makroskopischen Zustand, sondern auf den Mikrozustand, bei welchem die einzelnen Moleküle ihrer Individualität nach unterschieden werden.[1] Auch hängt die Länge jenes Zyklus von der willkürlichen Übereinkunft darüber ab, was man als Koinzidenz zweier Zustände ansieht, da die Molekularvorgänge im allgemeinen nicht exakt, sondern nur quasi-periodisch sind. Daher führte ich an der mehrfach erwähnten Stelle den Begriff einer Wiederkehrzeit ein, welcher sich auf einen experimentell beobachtbaren Parameter bezieht und hiermit auch die zweite Schwierigkeit vermeidet, da bei »statischen« Systemen im Falle eines einzigen Parameters im Laufe der Zeit exakte Koinzidenz mit den Anfangswerten eintreten muß.

Die Bedeutung jenes Begriffes war in dem damals behandelten Spezialfall mathematisch gegeben, doch fehlte eine allgemeinere Definition und ein strenger Nachweis der Rolle, welche diese Größe spielt. Nun möchte ich versuchen, jene Erwägungen in dieser Hinsicht einigermaßen zu ergänzen und zu präzisieren, und zwar, indem ich das eingangs erwähnte Beispiel — betreffend die Veränderlichkeit der in einem gegebenen Volum enthaltenen Teilchenzahl, welche durch Svedberg's Zahlenreihe illustriert wird — als Anhaltspunkt benutze.[2]

Der spezielle Charakter des molekularen Systems ist übrigens prinzipiell gleichgültig, nur nehmen wir vorderhand als wesentlich bestimmenden Umstand an, daß der beobachtete

[1] Die beobachtbaren Vorgänge kehren also unvergleichlich häufiger wieder, als die Länge jenes Zyklus vermuten ließe, da die Individualität der Moleküle für uns gleichgültig ist.

[2] Es eignet sich hierzu besser als das von mir früher benutzte Beispiel, in welchem der beobachtete Parameter eine stetige Veränderliche war. Ein Teil der im folgenden entwickelten Überlegungen läßt sich allerdings auch auf das letztere übertragen.

Parameter eine diskontinuierliche Veränderliche (Teilchenzahl) bilde, und daß die Beobachtung intermittierend, in äquidistanten Zeitintervallen erfolgt, so wie dies in Svedberg's Versuchen der Fall war. Die von selbst vor sich gehenden Veränderungen der Teilchenzahl oder des sonst in Betracht kommenden Parameters lassen sich dann durch eine gebrochene Linie, nach Art der ein Stück der Svedberg'schen Zahlenreihe illustrierenden Fig. 1, darstellen:

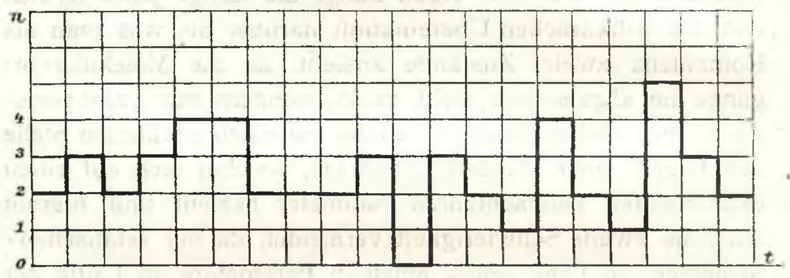


Fig. 1.

Hierbei ist die Abszissenlinie, welche die Zeit vorstellt, in gleich große Stücke τ, entsprechend der Dauer der Beobachtungsintervalle, eingeteilt, während die Ordinaten die beobachteten Teilchenzahlen bedeuten. Ziehen wir nun eine gewisse Ordinate, beispielsweise $n = 4$, in Betracht. Dann wird als »Wahrscheinlichkeit des betreffenden n-Wertes« die dem stationären Zustand entsprechende relative Häufigkeit desselben bezeichnet, das ist das Verhältnis der Zeitstrecken, wo $n = 4$ ist, zu der Gesamtzeitstrecke. Nun möge die Anzahl der während einer gewissen, außerordentlich langen Zeitstrecke eintretenden Fälle, wo der $n = 4$-Wert gerade nur während k Intervalle andauernd geherrscht hatte, mit N_k bezeichnet werden, und analog sei M_k die Anzahl der Fälle, welche durch ununterbrochene (und nicht überschrittene) Andauer des »Nicht-n«-Zustandes während k Intervalle charakterisiert sind.

Dann wird jene Wahrscheinlichkeit des n-Zustandes ausgedrückt durch:

$$W(n) = \frac{N_1 + 2\,N_2 + 3\,N_3 + \ldots}{N_1 + 2\,N_2 + 3\,N_3 + \ldots + M_1 + 2\,M_2 + 3\,M_3 + \ldots}. \tag{5}$$

Dies ist also jene Größe, welche durch die Formel (3) gegeben ist.

Andrerseits ermöglichen unsere Formeln (1), (2) die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, daß nach einem n-Werte im darauffolgenden Intervall abermals ein n-Wert auftrete, daß also die Zahl n ungeändert bleibe; diese Größe läßt sich mit Hilfe jener Symbole offenbar folgendermaßen definieren:

$$P_n(0) = \frac{N_2 + 2\,N_3 + 3\,N_4 + \ldots}{N_1 + 2\,N_2 + 3\,N_3 + \ldots}. \tag{6}$$

Hiervon ist ein verwandter Begriff wohl zu unterscheiden, den wir nun neu einführen und in der Folge noch öfter benutzen werden: die Wahrscheinlichkeit, daß ein augenblicklich vorhandener n-Zustand nur noch durch ein weiteres Intervall andauere, d. h. daß auf die Zahl n im nächsten Intervall abermals ein n folge, später aber eine andere Zahl.

Diese Wahrscheinlichkeit, welche wir mit $\varphi(2\tau)$ bezeichnen wollen, beträgt:

$$\varphi(2\,\tau) = \frac{N_2 + N_3 + N_4 + \ldots}{N_1 + 2\,N_2 + 3\,N_3 + \ldots}. \tag{7}$$

Analog wird der Ausdruck:

$$\varphi(1\,\tau) = \frac{\sum\limits_{k=1}^{\infty} N_k}{\sum\limits_{k=1}^{\infty} k\,N_k} \tag{8}$$

die Wahrscheinlichkeit bezeichnen, daß auf einen augenblicklich vorhandenen n-Zustand im nächsten Intervall ein Nicht-n folge, und allgemein bedeutet

$$\varphi(k\,\tau) = \frac{\sum\limits_{h=k}^{\infty} N_h}{\sum\limits_{h=1}^{\infty} h\,N_h} \tag{9}$$

die Wahrscheinlichkeit, daß ein vorhandener n-Zustand noch gerade durch k Intervalle fortdauere und im $(k+1)$-ten

Intervall in einen anderen Zustand übergehe. Die analogen Ausdrücke für »Nicht-n«-Zustände sollen mit ψ bezeichnet werden, so daß also $\psi(k\tau)$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein Nicht-n gerade nach Ablauf von k Intervallen in ein n übergehe.

Nun können wir definieren, was unter Wiederkehrzeit und verwandten Begriffen verstanden werden soll.

Als »durchschnittliche Dauer« des n-Zustandes mag das arithmetische Mittel sämtlicher durch Andauern des n-Zustandes charakterisierter Zeitstrecken bezeichnet werden; diesen Ausdruck wollen wir mit T_1 bezeichnen und können ihn mit Hilfe der obigen Symbole folgendermaßen darstellen:

$$T_1 = \tau \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \ldots}{N_1 + N_2 + N_3 + \ldots} = \frac{\tau}{\varphi(1\tau)}. \tag{10}$$

Demgegenüber wäre die durchschnittliche Dauer des Nicht-n-Zustandes:

$$\Theta_1 = \tau \frac{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \ldots}{M_1 + M_2 + M_3 + \ldots} = \frac{\tau}{\psi(1\tau)}. \tag{11}$$

Diese Größe kann man ebensogut auch als »durchschnittliche Wiederkehrzeit des n-Zustandes« bezeichnen.

Dagegen wollen wir mit dem Namen »wahrscheinliche Erwartungszeit« eine andere Größe belegen, welche gebildet wird, indem man für jeden Nicht-n-Punkt die Zeit bis zum nächsten Eintreffen des n-Wertes bestimmt und daraus das Mittel nimmt:

$$\Theta_2 = \tau \frac{M_1 + (1+2)M_2 + (1+2+3)M_3 + \ldots}{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \ldots} = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\,\psi(k\tau). \tag{12}$$

Analog ließe sich natürlich auch die Erwartungszeit des Nicht-n-Zustandes bilden, die man auch als »wahrscheinliche Fortdauer« des n-Zustandes bezeichnen könnte:

$$T_2 = \tau \frac{N_1 + (1+2)N_2 + (1+2+3)N_3}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \ldots} = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\,\varphi(k\tau). \tag{13}$$

Der Unterschied zwischen T_1 und T_2 beruht also darauf, daß die erstere Größe einem Durchschnitt in bezug auf sämtliche Übergangsstellen aus dem n- in den Nicht-n-Zustand entspricht, die letztere dagegen einem Durchschnitt in bezug auf sämtliche Nicht-n-Zustände.

In ähnlicher Bedeutung könnte man auch eine Größe:

$$T_3 = \tau \frac{N_1 + 2^2 N_2 + 3^2 M_3 + \ldots}{N_1 + 2 N_2 + 3 M_3 + \ldots} \tag{14}$$

definieren, indem man für jeden n-Punkt die Zeitstrecke seit dem Beginn des n-Zustandes bis zu dessen Ende nimmt und aus denselben das Mittel bildet. Doch gäbe diese nichts wesentlich Neues, denn man findet leicht, daß infolge der Beziehung:

$$1 + 2 + 3 + \ldots + k = \frac{k}{2}(1 + k)$$

die Formel besteht:

$$T_2 = \frac{1}{2}(T_3 + \tau). \tag{15}$$

Was nun die Berechnung der »durchschnittlichen Dauer« anbelangt, so läßt sich diese auf ganz einfache Weise auch ohne Kenntnis der Funktionen φ, ψ ausführen; da es nämlich offenbar ebenso oft vorkommen muß, daß n in Nicht-n übergeht, wie umgekehrt, so ist:

$$N_1 + N_2 + N_3 + \ldots = M_1 + M_2 + M_3 + \ldots$$

und infolgedessen:

$$\Theta_1 = T_1 \left[\frac{1}{W(n)} - 1 \right]. \tag{16}$$

Mit Zuziehung von (6) und (10) findet man also:

$$T_1 = \frac{\tau}{1 - P_n(0)}; \quad \Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \frac{1 - W(n)}{1 - P_n(0)}; \tag{17}$$

Es schien mir interessant, diese Formeln an der von Svedberg angegebenen Beobachtungsreihe zu prüfen, welche ich in der mehrfach erwähnten Arbeit schon öfter zur Illustration theoretischer Berechnungen benutzt hatte, obwohl in

diesem Falle angesichts des zu geringen Zahlenmaterials von vornherein eine genaue Übereinstimmung nicht zu erwarten ist. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der aus jener Zahlenreihe gemäß den Definitionen (10), (11) empirisch bestimmten sowie der nach den Formeln (17) theoretisch berechneten Werte der durchschnittlichen Dauer T_1 und der durchschnittlichen Wiederkehrzeit Θ_1 (wobei die Länge eines Intervalls als Einheit genommen wird) für die in der ersten Reihe angeführten Teilchenzahlen n:

n	$P_n(0)$	$W(n)$	T_1 ber.	T_1 emp.	Θ_1 ber.	Θ_1 emp.
0	0·321	0·212	1·47	1·66	5·54	4·48
1	0·354	0·329	1·55	1·50	3·16	3·09
2	0·278	0·255	1·38	1·37	4·05	3·98
3	0·185	0·132	1·23	1·23	8·09	7·13
4	0·111	0·051	1·12	1·23	20·9	16·0

Die Größenordnung und der allgemeine Verlauf der Größen Θ_1 und T_1 wird also gewiß genügend bestätigt, wenn auch natürlich an eine ins Einzelne gehende Übereinstimmung nicht zu denken ist.[1]

Im Zusammenhang mit diesen Begriffen sei noch ein zahlenmäßiges Beispiel angeführt, welches uns begreiflich macht, daß der von Svedberg beobachtete Vorgang im Falle merklich abnormaler Anfangszustände den Charakter eines irreversiblen Diffusionsprozesses annimmt.

In der Svedberg'schen, 518 Einzelmessungen umfassenden Beobachtungsreihe treten die Teilchenzahlen 0, 1, 2, 3, 4, 5 sehr viele Male auf, die Zahlen 6 und 7 nur je einmal; wollte man das Auftreten noch höherer Zahlen beobachten, so müßte man den Versuch dementsprechend länger fortsetzen. In welchen Zeiträumen könnte man nun erwarten, beispielsweise eine Wiederholung der Teilchenzahl 17 konstatieren zu können?

[1] Bei längeren Θ_1-Zeiten würde die Tatsache, daß nur eine begrenzte Beobachtungsreihe zur Verfügung steht, eine Quelle systematischer Fehler bilden.

Würde man $P_n(0)$ für $n = 17$ berechnen [nach Formel (1)], so ergäbe dies einen außerordentlich kleinen Wert: es ist äußerst unwahrscheinlich, daß auf eine Zahl 17 abermals eine 17 nachfolge, und man kann beinahe sicher auf eine Abnahme dieser abnormal großen Zahl[1] rechnen. Ebenso ist $W(17)$ eine äußerst kleine Zahl.

Die Formel (17) reduziert sich also für derart abnormale Zustände auf den Wert

$$\Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)}, \tag{18}$$

d. h. die Sache verhält sich so, als ob die sukzessiven Änderungen der Teilchenzahl voneinander ganz unabhängig wären.[2]

Wird nun in (18) die Zahl 17 eingesetzt, so ergibt sich für T_1 ein Zeitraum von $10^{13}\tau$, d. i. zirka 500.000 Jahre, falls so wie es Svedberg tat, 39 Messungen pro Minute gemacht werden. Es ist also begreiflich, daß man bei einem Anfangswert $n = 17$ den Diffusionsvorgang in der kolloidalen Lösung für irreversibel halten würde, da man eine Wiederkehr zum Anfangszustand nie erleben dürfte.

Wesentlich schwieriger als die Berechnung von T_1 ist die Ermittlung der wahrscheinlichen Dauer T_2, da sie die Kenntnis der Funktionen φ, ψ voraussetzt, die viel kompliziertere Berechnungen erfordert, als jene der Funktionen W, P. Man kann übrigens den diesbezüglichen Ausdruck auch in anderer Gestalt darstellen, indem man (13) umformt in:

$$\frac{T_2}{\tau} = 1 + \frac{N_2+2N_3+3N_4+\ldots}{N_1+2N_2+3N_3+\ldots} \cdot \left[1+\frac{N_3+2N_4+3N_5+\ldots}{N_2+2N_3+3N_4+\ldots}\left[1+\frac{N_4+2N_5+3N_6+\ldots}{N_3+2N_4+3N_5+\ldots}\cdots\right]\right].$$

Das erste der gebrochenen Polynome der rechten Seite ist zufolge (6) gleich der Wahrscheinlichkeit, daß ein n-Wert abermals von einem n-Werte gefolgt werde, welche wir durch

[1] Die normale Anzahl Teilchen beträgt nämlich in jenem Versuche $\nu = 1\cdot 55$.

[2] Siehe die Ausführungen betreffs Formel (20) und (36).

$P_n(0)$ bezeichneten. Statt dessen wollen wir an dieser Stelle das Symbol $W(nn)$ gebrauchen. Analog bedeutet dann der zweite Bruch den Prozentsatz unter allen nn-Fällen, auf welche noch ein dritter n-Wert folgt, welchen man durch $W(nnn)$ bezeichnen kann usw. Somit erhält man:

$$T_2 = \tau\left[1 + W(nn)\left[1 + W(nnn)\left[1 + W(nnnn)\ldots\right]\right]\right]. \tag{19}$$

Leider ist aber die Ermittlung der weiteren Ausdrücke $W(nnn)$ usw. für dieses Beispiel so verwickelt, daß ich bisher von einer Berechnung derselben Abstand genommen habe. Auf die gleichen Schwierigkeiten stößt die Berechnung der Erwartungszeit des n-Zustandes Θ_2.

Nur in einem Grenzfall ist die Rechnung ohne weiteres durchführbar, wenn nämlich die Zeitintervalle τ so groß sind, daß die Nachwirkung des vorhergehenden Zustandes auf den nachfolgenden vernachlässigt werden kann, also dieselben als gegenseitig unabhängig anzusehen sind. Dann gilt nämlich:

$$W(n) = W(nn) = W(nnn) = \ldots$$

und infolgedessen wird

$$T_2 = \frac{\tau}{1 - W(n)}; \quad \Theta_2 = \frac{\tau}{W(n)}; \tag{20}$$

Dieselben Werte erhält man in diesem Falle auch für T_1, Θ_1, da dann $P_n(0) = W(n)$ ist. Also werden in diesem Grenzfalle die beiden in Rede stehenden Begriffe identisch.[1]

Die Bedeutung dieser Tatsache möge noch durch die Analogie mit einem Würfelspiel illustriert werden, bei welchem für irgendeine der Zahlen 1 bis 6 gleich große Wahrscheinlichkeit $W = \frac{1}{6}$ besteht. Erfolgen die Würfe in Zeitintervallen τ, so beträgt die durchschnittliche Länge des Intervalls, welches zwischen zwei aufeinanderfolgenden Einserwürfen verfließt (die »Wiederkehrzeit« der Eins): $\Theta_1 = 6\tau$.

[1] Siehe diesbezüglich auch Gleichung (36) und Anmerkung.

Berechnet man aber die Zeit, welche von irgendeinem Nicht-Einserwurf bis zum nächsten Einserwurf im Mittel verfließt (die Erwartungszeit der Eins), so findet man sie ebenso groß.

B. Kontinuierliche Beobachtung.

Insoweit haben wir vorausgesetzt, daß die Beobachtung intermittierend, in äquidistanten Zeitpunkten erfolgt. Nun überlegen wir noch, wie sich die Sache ändert, falls alles auf kontinuierliche Beobachtung bezogen wird.

Die allgemeinen Formeln (10) — (13) nehmen dann die Gestalt an:

$$T_1 = \frac{1}{\varphi(0)}, \qquad \Theta_1 = \frac{1}{\psi(0)} \tag{21}$$

$$T_2 = \int_0^\infty t\,\varphi(t)\,dt, \qquad \Theta_2 = \int_0^\infty t\,\psi(t)\,dt, \tag{22}$$

wenn nun, ähnlich wie früher, $\varphi(t)\,dt$ [beziehungsweise $\psi(t)\,dt$] die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß — von einem beliebigen Zeitpunkt innerhalb des n-Zustandes (beziehungsweise Nicht-n-Zustandes) aus gerechnet — der beobachtete Parameter bis zur Zeit t den Wert n (beziehungsweise Nicht-n) beibehalte und bis zur Zeit $t+dt$ in einen anderen (beziehungsweise in n) übergehe. Dies läßt sich auch noch weiter im Detail verfolgen; wenn nämlich $f(x, n)\,dt$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein von x ausgehendes System zum ersten Male im Zeitabschnitte $t \ldots t+dt$ in den Wert n übergehe, und wenn die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen x Werte im stationären Zustand durch $W(x)$ bestimmt ist, so gilt offenbar:

$$\psi(t) = \sum_x f(x, n)\,W(x).$$

Andrerseits hängt die Funktion f mit der Maximalabweichung zusammen, denn in ähnlicher Weise wie in der voranstehenden Abhandlung[1] zeigt man, daß die durchschnittliche einseitige

---

[1] Siehe den auf Gleichung (6) derselben folgenden Absatz.

Maximalabweichung aus der x-Lage sich ausdrücken läßt durch:

$$E_m = \sum_n n \int_0^t [f(x, n) - f(x, n+1)]\, dt \tag{23}$$

und mittels weiterer Mittelbildung über die verschiedenen x-Werte würde man die allgemeine Maximalabweichung erhalten.

Für unser spezielles Beispiel erscheint es einfacher, an Stelle der allgemeinen Formel (21, 22) auf das frühere Resultat (17) zurückzugreifen und den Grenzwert für $\lim \tau = 0$ zu bilden. Nun zeigt sich aber, daß in diesem Falle infolge der Beziehung: [1]

$$\lim_{t=0} P_n(0) = \lim [1 - (n+\nu) P + \ldots] =$$

$$= 1 - \frac{2(n+\nu)}{h} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \tag{24}$$

der Grenzwert $\lim T_1 = 0$ zum Vorschein kommt.

Dies wird verständlich, wenn man näher überlegt, in welcher Weise die Veränderungen der Anzahl der Emulsionsteilchen zustande kommen. Sobald sich ein Teilchen den Grenzflächen des beobachteten Volumens nähert, wird im allgemeinen zufolge der Brown'schen Bewegungen desselben ein rasch alternierender Wechsel der Teilchenzahl stattfinden, indem bei jedesmaligem Hindurchtritt des Teilchens die Zahl n sich diskontinuierlich um eine Einheit ändert. Dieses Hin- und Herschwanken sollte sogar, den betreffenden Formeln gemäß, unendlich rasch vor sich gehen, da die Brown'sche Bewegungsbahn des Teilchens bekanntlich eine nicht differenzierbare Kurve mit unendlich vielen Zacken bildet. [2] Bei kontinuierlicher Beobachtung würde somit an Stelle der Fig. 1 eine graphische Darstellung von der Art der Fig. 2 treten.

[1] Aus Formel (1) für $k = 0$, mit Rücksicht auf den Grenzwert von (2).

[2] Die bekannte Formel $\Delta x = \sqrt{2Dt}$ würde besagen, daß für unendlich kleine Zeitstrecken unendlich kleine Verschiebungen mit unendlich großer Geschwindigkeit durchlaufen werden.

Da nun die Anzahl der Zacken unendlich groß gedacht werden muß, also $\sum_k N_k = \infty$, die gesamte Zeitstrecke aber endlich ist, wird der Durchschnittswert natürlich unendlich klein.

Somit scheint es, als ob der Begriff der durchschnittlichen Dauer und Wiederkehrzeit T_1, Θ_1 bei kontinuierlicher Beobachtung gegenstandslos würde. Anders stellt sich die Sache dar in bezug auf die wahrscheinliche Dauer und Erwartungszeit T_2, Θ_2; dieselben werden von Null verschieden sein, sobald es nur Zeitstrecken von endlicher Länge gibt,

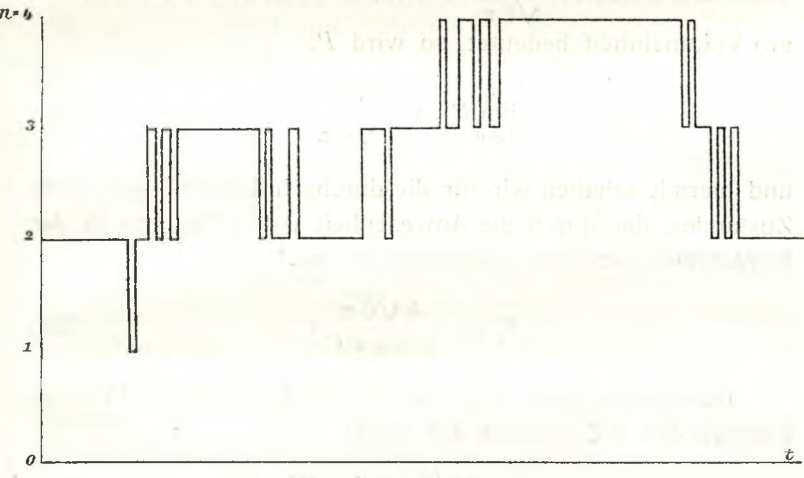


Fig. 2.

während welcher der betreffende n-Zustand ununterbrochen andauert, in der Art, wie es die Figur andeutet.

Nun läßt sich aber auch den Größen T_1, Θ_1 ein vernünftiger Sinn beilegen, wenn man beachtet, daß die Formel für Brown'sche Bewegung nur gültig ist für Zeiten, die weit größer sind als das zum Durchlaufen der »mittleren annähernd geraden Weglänge« nötige Zeitintervall τ.

Tatsächlich erfolgt die wirkliche Momentanbewegung mit einer der Teilchenmasse entsprechenden Molekulargeschwindigkeit [1] und diese Beziehung ist an Stelle der Brown'schen

[1] Bei einer anderen Gelegenheit (Festschrift anl. d. 250jähr. Jubil. d. Universität Lemberg, Krakau 1911) habe ich die Frage diskutiert, ob die

Bewegungsformel für erheblich kürzere Zeiten als τ zu setzen — was auch eine dementsprechende Änderung in dem Ausdrucke (2) für P nach sich zieht. Letzteres ist nämlich jener Bruchteil der in der Schichte h anfänglich vorhandenen Substanz, welcher infolge der diffusiven Molekularbewegungen während Ablauf der Zeit t aus den beiderseitigen Grenzflächen ausgetreten ist.

Da nun laut der bekannten Formel für die molekulare Stoßzahl die Anzahl der pro Flächen- und Zeiteinheit auftreffenden Teilchen $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$ beträgt, wo N die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit bedeutet, so wird P:

$$\lim_{t=0} P = \frac{2Ct}{h\sqrt{6\pi}} \tag{25}$$

und hiermit erhalten wir für die durchschnittliche Dauer eines Zustandes, der durch die Anwesenheit von n Teilchen in der betrachteten Schichte charakterisiert ist:[1]

$$T_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C}. \tag{26}$$

Dementsprechend folgt für die durchschnittliche Wiederkehrzeit des n-Zustandes der Wert:

$$\Theta_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C} \frac{1-W(n)}{W(n)}. \tag{27}$$

---

durch Gegenwart des flüssigen Mediums bewirkte »scheinbare Masse« bei Ermittlung der Molekulargeschwindigkeit der Emulsionsteilchen in Betracht zu ziehen ist oder nicht. Hier wollen wir von jener Komplikation ganz absehen.

[1] Diese Formel läßt sich, ebenso wie die nachstehende, im Sinne von (21) auch unmittelbar begreifen, denn die Teilchenzahl n ändert sich, so oft irgendeines der inneren $\left(\text{mit der Dichte } \frac{n}{h} \text{ verteilten}\right)$ oder der äußeren $\left(\text{mit der Dichte } \frac{\nu}{h} \text{ verteilten}\right)$ Teilchen eine der beiden Grenzflächen der Schichte durchschreitet. Die Anzahl der Wechsel beträgt also $\frac{2(n+\nu)C}{h\sqrt{6\pi}}$ pro Sekunde.

In der Svedberg'schen Versuchsreihe bestimmt sich nun die wahre mittlere Teilchengeschwindigkeit C aus der Masse M der Teilchen nach der Formel

$$C = \sqrt{\frac{3 H \Theta}{N M}}$$

zu $C = 26 \frac{cm}{\text{sek}}$. Somit würde sich die durchschnittliche Länge des Intervalls zwischen dem jedesmaligen Auftreten der Zahl 17 bei ununterbrochener Beobachtung auf 161 Tage belaufen und auch da würde eine solche Teilchenzahl jedesmal durchschnittlich nur während der Zeit $T_1 = 9 . 10^{-7}$ Sek. zu beobachten sein, so daß der betreffende Physiker, selbst falls er eine solche Beobachtung gemacht hätte, gewiß glauben würde, daß er sich geirrt habe. Das Resultat ist also insofern ähnlich wie bei intermittierender Beobachtung, indem solche Anfangsbedingungen auch in dem jetzigen Fall einen für die Praxis irreversiblen Verlauf des Vorganges bedingen.

Gehen wir nun dazu über, die wahrscheinliche Dauer T_2 des Zustandes zu bestimmen, welcher durch die Anwesenheit von n Teilchen in der Schichte h charakterisiert ist, indem wir uns dabei auf die Definition (22) berufen. Ein solcher Zustand dauert nur so lange, als keines der n Teilchen das betreffende Raumgebiet verläßt und als kein neues Teilchen von außen hineingerät. Es könnte allerdings auch vorkommen, daß gleichzeitig ein Austritt und Eintritt erfolgt, wobei die Anzahl n erhalten bliebe, doch ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses offenbar verschwindend klein.

Überlegen wir also vor allem, mit welcher Wahrscheinlichkeit bis zu einem gegebenen Zeitpunkt der erstmalige Eintritt eines äußeren Teilchens zu erwarten ist. Eine strenge Antwort erhält man mittels einer analogen Methode wie die in der voranstehenden Abhandlung angewendete, unter Benutzung der daselbst definierten Koeffizienten a_{nm}. Aber praktisch gleichwertige Resultate liefert auf viel einfachere Weise eine entsprechende Anwendung der Diffusionstheorie, welche wir schon in jenem Falle als Äquivalent der detaillierten Berechnungsweise erkannt hatten.

Stellen wir uns nämlich vor, daß anfangs innerhalb einer Schichte von der Dicke H (welche als beliebig groß vorausgesetzt wird) ein einziges Teilchen sich befinde, wobei alle Werte der Abszisse x, innerhalb der Grenzen 0 bis H, als gleich wahrscheinlich vorausgesetzt werden. Dann ist dies zu vergleichen mit einer Schichte einer anfänglich gleichförmig konzentrierten Substanz, und wenn deren Grenzfläche $x = 0$, vom Zeitpunkt $t = 0$ angefangen, fortwährend auf der Konzentration Null erhalten wird, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß jenes Teilchen bis zur Zeit t die Grenzfläche $x = 0$ kein einziges Mal überschritten habe, zahlenmäßig identisch mit jenem Bruchteil der anfänglich in der ganzen Schichte enthaltenen Substanzmenge, welcher trotz des Diffusionsvorganges die Grenzfläche derselben noch nicht überschritten hat.

Da nun die übergetretene Substanzmenge beträgt [1]

$$A = N \int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\, dt = 2N \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{28}$$

und da die ursprüngliche Menge HN war, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß jenes Teilchen die Grenzfläche noch nicht überschritten habe:

$$U = 1 - \frac{2}{H}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Sind nun anstatt eines Teilchens deren n in jener Schichte vorhanden, so ist die Wahrscheinlichkeit W_1, daß keines derselben bis zur Zeit t jene Grenzfläche überschritten habe, gleich: $W_1 = U^n$. Wenn als Maß der Teilchenverteilung die Anzahl ν eingeführt wird, welche normalerweise im Mittel auf die beobachtete Dichte h entfällt, so daß $n = \frac{\nu}{h} H$ wird, und wenn dann die Schichtdicke H genügend groß gewählt wird, kann immer mit genügender Annäherung gesetzt werden:

$$W_1 = \lim_{H=\infty} \left[1 - \frac{2}{H}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right]^{\frac{\nu}{h} H} = e^{-\frac{2\nu}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}}. \tag{29}$$

[1] Vgl. vorstehende Abhandlung, Formel (16).

Nun ist eine analoge Überlegung betreffs der n »inneren« Teilchen anzustellen. Wird eine anfänglich gleich konzentrierte Schichte h, von der Zeit $t = 0$ angefangen, an beiden Grenzflächen fortwährend auf der Konzentration Null erhalten, so läßt sich deren Verteilung bekanntlich darstellen durch die Reihe:

$$u = \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{1}{k} e^{-\frac{D k^2 \pi^2 t}{h^2}} \sin \frac{k \pi x}{h}, \tag{30}$$

in welcher sich die Summation auf alle ungeraden Zahlen k von 1 bis ∞ erstreckt.

Für unseren Zweck ist jedoch eine andere Entwicklung geeigneter, welche aus der partikulären Lösung (17), loc. cit., nach Analogie mit dem D'Alembert'schen Spiegelungsverfahren erhalten wird, nämlich:

$$u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [\Phi(x) + \Phi(l-x) - \Phi(l+x) - \Phi(2l-x) + \\ + \Phi(2l+x) + \Phi(3l-x) - \ldots], \tag{31}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\Phi(x) = \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy.$$

Wie hieraus ersichtlich, kann so lange der Wert $\frac{4Dt}{h^2}$ klein ist, für die auf jeder Seite austretende Substanzmenge wieder die Formel (28) benutzt werden, so daß der prozentuelle Gesamtinhalt ausgedrückt wird durch

$$U = 1 - \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Sind also anfangs n Teilchen in jener Schichte vorhanden, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß keines derselben bis zur Zeit t eine der beiderseitigen Grenzflächen passiere, bestimmt durch

$$W_2 = \left[1 - \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\right]^n, \tag{32}$$

was sich für genügend kurze t wieder durch eine Exponentialfunktion ersetzen läßt. Kombiniert man dies mit den zwei Ausdrücken (29), welche für den Eintritt der äußeren Teilchen gelten, so läßt sich also der Prozentsatz der Fälle, wo die ursprüngliche Teilchenzahl n bis zur Zeit t unverändert andauert, angenähert darstellen durch:

$$W = W_1^2 W_2 = e^{-\frac{4(n+\nu)}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}}. \tag{33}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Anzahl n im Zeitraume $t \ldots t+dt$ zum ersten Male in $(n+1)$ oder $(n-1)$ übergehe, wird also gegeben durch $-\frac{dW}{dt}dt$, und die wahrscheinliche Dauer des n-Zustandes resultiert daraus zu

$$T_2 = -\int_0^\infty t\frac{dW}{dt}dt = \int_0^\infty W\,dt = \frac{\pi h^2}{8(n+\nu)^2 D}. \tag{34}$$

Es ist bemerkenswert, daß man einen Ausdruck derselben Größenordnung mittels einer ganz primitiven Überlegungsweise findet, indem man nämlich die seinerzeit abgeleitete Formel [1]

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu P$$

zu Hilfe zieht, welche das durchschnittliche Quadrat der in einer gewissen Zeit vor sich gehenden Änderung der Teilchenzahl bestimmt. Für kurze Zeiten läßt sich P in der Art approximieren, wie bei Formel (24) erwähnt wurde, also findet man, daß eine Zeit $t = \frac{\pi h^2}{16\nu^2 D}$ ablaufen muß, damit sich die Teilchenzahl im Mittel um Eins ändere. Eine genaue Übereinstimmung mit dem obigen Resultat ist schon darum nicht zu erwarten, weil die Art der Mittelbildung verschieden ist, indem es sich dabei um die durchschnittliche, in gewisser Zeit eintretende Änderung, im obigen aber um die erstmalige Änderung handelt.

[1] M. v. Smoluchowski, diese Sitzungsberichte, *123*, 2381 (1914), Gleichung (23).

Wenn wir nun die jetzt erhaltene wahrscheinliche Dauer T_2 mit der früher (26) abgeleiteten durchschnittlichen Dauer T_1 des n-Zustandes vergleichen, so fällt uns ein wesentlicher Unterschied auf, sowohl in bezug auf die Gestalt der Formel wie auf die Größenordnung des Resultates. Es würde sich nämlich für jenes Beispiel (für $n = 17$, $\nu = 1 \cdot 55$, $D = 10^{-7}$) ergeben: $T_2 = 4 \cdot 6 . 10^{-3}$ Sek.

Und wenn auch hier dasselbe Verhältnis zwischen Θ_2 und T_2 herrschen würde wie zwischen Θ_1 und T_1,[1] hätte man

$$\Theta_2 = \frac{h^2 \pi}{8(n+\nu)^2 D} \frac{1}{W(n)}, \qquad (35)$$

was ergeben würde, daß man im Mittel während 2000 Jahren fortdauernd beobachten müßte, um unter Svedberg's Versuchsbedingungen einmal das Auftreten der Zahl 17 erblicken zu können.

III. Veranschaulichung durch Analogie mit anderen Vorgängen.

Auf den ersten Blick erscheint es merkwürdig, daß den zwei etwas abweichenden Definitionen der Dauer eines Zustandes, welche wir die durchschnittliche und die wahrscheinliche genannt haben, quantitativ und qualitativ so sehr verschiedene Größen entsprechen. Diese Tatsache kann man sich aber durch Analogie mit einigen anderen Erscheinungen leicht veranschaulichen, wodurch man ein klareres Bild der Veränderlichkeit molekularer Vorgänge gewinnt.

Denken wir beispielsweise an die Entladungen einer mittels eines Induktors gespeisten Leydener Flasche. Jeder Funken besteht dann aus einer großen Anzahl rasch aufeinanderfolgender Partialentladungen, deren Zeitintervalle äußerst kurz sind im Vergleich mit den Intervallen zwischen den einzelnen

---

[1] Dies wird im allgemeinen nicht der Fall sein [siehe den auf Gleichung (43) folgenden Absatz], daher gebrauchen wir im obigen diese hypothetische Ausdrucksweise.

Funken. Das durchschnittliche Intervall zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Entladungen Θ_1 (bezogen auf die Gesamtzahl der Entladungen) ist dann nur wenig größer als die Schwingungsdauer des Entladungskreises. Die wahrscheinliche Erwartungszeit Θ_2 (bezogen auf sämtliche Zeitmomente als Ausgangspunkte) wird dagegen ungefähr mit dem halben Intervall zwischen zwei Funken übereinstimmen, wird also von ganz anderer Größenordnung sein und von anderen Versuchsbedingungen abhängen als Θ_1.

Das wesentliche Moment, welches den Unterschied dieser zwei Größen bedingt, ist offenbar die Tatsache, daß die Partialentladungen nicht in zufälliger Weise erfolgen, sondern daß der Eintritt der ersten notwendigerweise gleich eine ganze Reihe weiterer nach sich zieht. In dieser Hinsicht können wir dreierlei Kategorien von Vorgängen unterscheiden:

1. Zufällige Ereignisse, die einander gegenseitig gar nicht beeinflussen, wie z. B. die Zusammenstöße eines Moleküls eines verdünnten Gases mit anderen Gasmolekülen oder der Zerfall der Atome radioaktiver Substanzen, verteilen sich derart unregelmäßig auf der Zeitlinie, daß Θ_1 und Θ_2 identisch werden. Bedeutet dann $k\,dt$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein solches Ereignis im Zeitraum $t \ldots t+dt$ erfolge, so ist die durchschnittliche Intervalllänge, respektive die Erwartungszeit:

$$\Theta_1 = \Theta_2 = \frac{1}{k} \tag{36}$$

und es läßt sich leicht beweisen, daß dann die relative Wahrscheinlichkeit verschiedener Intervalllängen bestimmt wird durch die Formel

$$W(t)\,dt = k\,e^{-kt}\,dt, \tag{37}$$

welche in der Theorie der mittleren Weglänge bereits von Clausius abgeleitet, für Szintillationsbeobachtungen des radioaktiven Zerfalles zuerst von Marsden und Barratt verwendet wurde.[1]

[1] Der naheliegende, aber fehlerhafte Schluß, daß $\Theta_1 = 2\,\Theta_2$ sein müsse, bildete die Grundlage eines gegen die Clausius'sche Berechnung der mittleren Weglänge gerichteten Einwandes von Korteweg (Clausius, Wärmetheorie,

2. Wenn es Phänomene gibt, wo die Wiederholung eines Ereignisses durch den Eintritt des vorangehenden nicht begünstigt (wie im Fall der Funkenentladung), sondern erschwert wird, würde $\Theta_1 > \Theta_2$ werden. Im extremsten derartigen Fall werden die Ereignisse in gleichen Zeitabständen erfolgen und dann ist offenbar

$$\Theta_2 = \frac{1}{2}\Theta_1.$$

3. Wenn der Eintritt eines Ereignisses die Wiederholung desselben begünstigt oder mit anderen Worten: Wenn eine positive Wahrscheinlichkeitsnachwirkung besteht (wie in den in dieser Arbeit besprochenen Molekularvorgängen), so treten die Ereignisse schwarmartig auf und dies bedingt die Vergrößerung des Θ_2 im Vergleich mit Θ_1.

Noch besser als in dem Beispiel der Funkenentladung, wo die Erscheinung zu regelmäßig verläuft und dem Zufall zu wenig Spielraum gegeben ist, tritt die Analogie mit unserem Problem in dem folgenden Beispiel hervor, welches damit unmittelbar zusammenhängt und übrigens auch an und für sich ein gewisses Interesse bietet.

Denken wir uns innerhalb eines mit einem idealen Gas gefüllten Gefäßes eine Kugelfläche (mit dem Radius a) beschrieben und stellen wir uns die Frage: Wie lange hält sich durchschnittlich ein Gasmolekül innerhalb jener Kugel auf? Bei präziserer Ausdrucksweise werden wir zu unterscheiden haben zwischen:

a) der durchschnittlichen Aufenthaltsdauer T_1, d. i. der durchschnittlich zwischen Eintritt des Moleküls in die Kugel und dem nächsten Austritt aus derselben verfließenden Zeit, wobei sich die Durchschnittsbildung auf alle Eintrittsereignisse bezieht;

b) der wahrscheinlichen Aufenthaltsdauer oder Austrittserwartungszeit T_2, von der momentanen Lage des Moleküls in der Kugel bis zum nächsten Austritt, wobei alle Anfangs-

3. Bd., p. 208). Siehe sonst: E. Marsden und T. Barratt, Proc. Phys. Soc., *23*, 367 (1911); Phys. Zeitschr., *12*, 193 (1911); L. Bortkiewicz, Die radioaktiven Strahlungen, Springer, Berlin 1913.

lagen während des Aufenthaltes in der Kugel mit gleichem Gewicht berücksichtigt werden.

Nun ist die Größe T_1 sehr leicht zu berechnen, indem man sich die Kugelfläche als starre Wand denkt, da dann T_1 als jene Zeit aufgefaßt werden kann, welche im Durchschnitt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen verstreicht, welche von einem gewissen Molekül gegen die Wand ausgeübt werden. Da alle im Inneren befindlichen Moleküle $4\,a^2\pi\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$ Stöße ausüben, folgt, daß ein einzelnes unter ihnen pro Zeiteinheit $\frac{C}{a}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}$ Male an die Wand stößt, also ist

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\,\frac{a}{C}. \tag{38}$$

Dasselbe Resultat kann man mittels direkter Berechnung der durchschnittlichen Länge der in der Kugel zurückgelegten Strecken, unter Voraussetzung einer im Verhältnis zum Radius großen Weglänge λ, ableiten, wenn man dabei das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz berücksichtigt. Einfache Überlegungen zeigen aber, daß dieses Resultat von der Größe der mittleren Weglänge gar nicht abhängen kann, daß also jene Formel allgemein gelten muß.

Dagegen wird offenbar die für jedes in der Kugel befindliche Molekül durchschnittlich bis zu seinem nächsten Austritt aus derselben verstreichende Zeit T_2 in hohem Grade von der Größe der freien Weglänge λ abhängen. Die Berechnung stützt sich dabei auf die selbstverständliche Annahme, daß im Laufe der Zeit alle Volumelemente im Inneren der Kugel gleich häufig als Ausgangspunkt dienen werden.

Ist nämlich die mittlere Weglänge sehr groß, so daß die von den Molekülen in der Kugel zurückgelegten Wege als Gerade angesehen werden können, so wird die durchschnittliche Länge derselben jedenfalls von der Größenordnung a und die Zeit T_2 wird ebenso wie T_1 von der Größenordnung $\frac{a}{C}$ sein.[1]

[1] Es sei bemerkt, daß hier T_2 quantitativ von T_1 verschieden ist, was damit zusammenhängt, daß in der zeitlichen Verteilung der Eintritt- und

Ist aber die freie Weglänge sehr klein, so führen die Moleküle eine Art Brown'scher Bewegung aus, und zwar werden die tiefer im Inneren befindlichen sehr komplizierte, relativ lange Zickzackwege zurücklegen, bis sie an die Oberfläche gelangen. Die Zeit, welche sie hierzu im Durchschnitt benötigen, wird ebenso wie im vorhergehenden Abschnitt auf Grund der gewöhnlichen Diffusionstheorie erhalten, indem man berechnet, wie eine anfänglich die Kugel gleichförmig ausfüllende Substanz nach außen diffundiert, falls die Konzentration an der Oberfläche konstant gleich Null erhalten wird.

Man findet nach bekannten Methoden, daß die Konzentrationsverteilung zur Zeit t definiert wird durch:

$$\rho = \rho_0 \frac{2a}{\pi r} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k} e^{-\frac{D k^2 \pi^2 t}{a^2}} \sin \frac{k \pi r}{a}. \tag{39}$$

Somit nimmt die relative mittlere Dichte innerhalb der Kugel — welche uns nun die Wahrscheinlichkeit repräsentiert, daß ein anfangs irgendwo im Inneren befindliches Molekül die Kugelfläche noch nicht überschritten habe — nach Maßgabe der Funktion ab:

$$\bar{\rho} = \rho_0 \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{D k^2 \pi t}{a^2}} \tag{40}$$

und hieraus ergibt sich die durchschnittlich zum Austritt benötigte Zeit:

$$T_2 = \frac{6 a^2}{D \pi^4} \left[1 + \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{4}\right)^4 + \ldots \right]. \tag{42}$$

Setzen wir den Diffusionskoeffizienten $D = \frac{C\lambda}{3}$, so erhalten wir den Näherungswert:

$$T_2 = \frac{18 a^2}{\pi^4 C \lambda},$$

Austrittereignisse kein vollkommener Zufall herrscht; das ist schon daraus ersichtlich, daß nach jedem Eintritt der Austritt innerhalb eines Zeitraumes erfolgen muß, der nicht größer sein kann als $\frac{2a}{C}$.

welcher also im Verhältnis $\frac{a}{\lambda}$ größer ist als T_1. Ganz analoge Resultate würden für den Aufenthalt von Emulsionsteilchen in bestimmten Räumen gelten.

Der Unterschied von T_1 und T_2 wird offenbar auch bei diesem Beispiel durch die charakteristische »Wahrscheinlichkeitsnachwirkung« bedingt: es dauert relativ lange, bis ein Teilchen unter Ausführung seiner Brown'schen Bewegungen an die Oberfläche gelangt, aber wenn es dieselbe einmal überschritten hat, so wird es höchstwahrscheinlich in einer kurzen Zeit zu wiederholten Malen ein- und austreten. Bei Abschätzung der Aufenthaltsdauer entspricht die Größe T_2 viel besser unserem physikalischen Gefühl, weil man instinktiv alle Anfangslagen in der Kugel als gleichberechtigt ansieht. Um zu T_1 zu gelangen, muß man sich vorstellen, daß das Teilchen zu wiederholten Malen an die Oberfläche der Kugel gebracht wird und daß wir das Mittel der betreffenden Durchwanderungszeiten nehmen. Dasselbe ist natürlich darum viel kleiner als T_2, weil ein solches Teilchen relativ selten in die tieferen Schichten eindringen würde.

Auch für die Größen Θ_1 und Θ_2 existieren in unserem Beispiele genaue Analoga. Die erstere ist die durchschnittliche Wiederkehrzeit für den Eintritt eines Teilchens, welche vom Verhältnis des Kugelinhaltes zum Volumen des ganzen Gefäßes V abhängt:

$$\Theta_1 = T_1 \frac{4\pi a^3}{3V}. \tag{43}$$

Dagegen hängt die wahrscheinliche Erwartungszeit für den Eintritt des Teilchens auch von der Gestalt des Gefäßes ab und läßt sich, falls diese gegeben ist, in ganz ähnlicher Weise berechnen wie T_2.

IV. Kriterien der Irreversibilität molekularer Vorgänge.

Die in den vorhergehenden Abschnitten in präzisere Form gefaßten Begriffe der Wiederkehrzeit eines molekularen Zustandes bilden das eigentliche Kriterium für die Gültigkeitsgrenzen des Entropiesatzes. Ob uns ein (einparametriger)

Vorgang reversibel oder irreversibel erscheint — das ist ja der Kernpunkt der ganzen Frage — hängt nicht von der Art desselben ab, sondern vom Anfangszustand und der Beobachtungsdauer, und zwar läßt sich alles in die einfache Regel zusammenfassen: $\left.\begin{matrix}\text{Irreversibel}\\ \text{Reversibel}\end{matrix}\right\}$ erscheint uns ein Vorgang, wenn der betreffende Zustand eine im Verhältnis zur Beobachtungsdauer $\left\{\begin{matrix}\text{lange}\\ \text{kurze}\end{matrix}\right\}$ Wiederkehrzeit (beziehungsweise Erwartungszeit) besitzt.

Welche der beiden von uns hauptsächlich angewendeten Definitionen für die Wiederkehrzeit dabei anzuwenden ist, hängt offenbar von folgenden Umständen ab:

Geht unser System von dem in Rede stehenden Zustand als Anfangszustand aus und fragen wir, ob dessen automatische Wiederkehr in der zu Gebote stehenden Zeit zu erwarten steht, so ist hierfür die durchschnittliche Wiederkehrzeit Θ_1 maßgebend. Lassen wir dagegen den Ausgangspunkt unbestimmt (dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend) und wollen wir wissen, wann ein gewisser — eventuell thermodynamisch abnormaler — Zustand von selbst eintreffen dürfte, so beurteilen wir dies nach der Länge der wahrscheinlichen Erwartungszeit Θ_2.

Dabei dürfte in der Regel, wie in den bisher untersuchten Fällen, eine positive Wahrscheinlichkeitsnachwirkung des ursprünglichen Zustandes vorhanden sein, weshalb Θ_2 größer, oft von ganz anderer Größenordnung ist, als Θ_1.

Letzterer Behauptung scheint auf den ersten Blick die Tatsache zu widersprechen, daß man in unseren Formeln (26), (34) durch Vergrößerung der Flächenausdehnung der beobachteten Schichte die Zahl ν und damit auch den Wert des Verhältnisses $\frac{T_1}{T_2}$ beliebig vergrößern könnte. Doch löst sich dieser Widerspruch durch die Bemerkung, daß unsere Formel für T_2 [1] nur für Zeiten gültig sind, die eine gewisse

[1] Ebenso wie überhaupt die Formeln unserer früher erwähnten Arbeit: diese Sitzungsberichte, *123*, 2381 (1914).

untere Grenze nicht unterschreiten, da die hierbei benutzte Diffusionstheorie nicht exakt richtig ist. Denn infolge der Diffusion kann durch die Flächeneinheit doch nie eine größere Substanzmenge überführt werden, als der Gesamtzahl der daran stoßenden Moleküle entspricht. Somit gilt für (34) die Bedingung:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} > N\sqrt{\frac{D}{\pi t}}.$$

Also ist die Berechnung mittels der gewöhnlichen Diffusionstheorie erst anwendbar nach Ablauf einer Zeit, die groß ist im Verhältnis zu

$$t = \frac{6D}{C^2}$$

und die Formel (34) ist nur dann gültig, falls die Teilchendichte die Bedingung erfüllt:

$$\frac{\nu}{h} << \frac{C}{8D}.$$

Übersteigt sie dagegen merklich diese Grenze, so wird jene Formel ungültig und ist $T_2 = T_1$ zu setzen, was auch unmittelbar verständlich ist, da dann die ganze Zeitlinie von den gegenseitig unabhängigen und daher ganz zufälligen Schwankungen verschiedener Moleküle überdeckt sein wird.

Für Versuche an Emulsionen, nach Art der Svedbergschen, kommen diese Eventualitäten aus praktischen Gründen nicht in Betracht, wohl aber für einen nunmehr noch zu besprechenden Fall. Wir wollen nämlich beispielshalber unsere jetzigen Methoden noch auf ein Problem anwenden, das wir in provisorischer Weise schon a. a. O. behandelt haben[1]: die Reversibilität der Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff.

Denken wir uns in atmosphärischer Luft von normaler Dichte eine Kugelfläche vom Radius a gezogen und fragen wir, nach welcher Zeit man erwarten kann, daß eine teilweise Entmischung von selbst eintritt, indem der Sauerstoff in jenem

[1] Es ist schon oft besprochen worden, so namentlich von Boltzmann (Ann. d. Phys., *60*, 392 [1897]), doch liegt außer dem oberwähnten kein Versuch einer quantitativen Lösung vor.

Volum eine um 1% höhere Konzentration annimmt als die normale. Nach Analogie mit (26), (27) und (34) lassen sich für die Kugel leicht die Formeln ableiten:

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{a}{(n+\nu)C} \tag{44}$$

$$T_2 = \frac{a^2\pi}{18(n+\nu)^2 D}, \tag{45}$$

von denen jedoch die zweite aus dem oben erwähnten Grunde praktisch nicht anwendbar ist, und die Wiederkehrzeit Θ_1 erhält infolge Näherungsentwicklung der Formel (3) die Gestalt:

$$\Theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3\nu}} e^{\frac{\nu\delta^2}{2}}. \tag{46}$$

Setzt man also die Zahl der Gasmoleküle pro Voluminheit gleich 3.10^{19} und nimmt man $C = 4{\cdot}8.10^4$, $\delta = 0{\cdot}01$ an, so folgt für eine Kugel

von 1 *cm* Radius eine Wiederkehrzeit Θ_1 von der Größenordnung $10^{(10^{14})}$ Sekunden,

von 3.10^{-5} *cm* Radius eine Wiederkehrzeit Θ_1 von der Größenordnung 10^6 Sekunden,

von $2{\cdot}5.10^{-5}$ *cm* Radius eine Wiederkehrzeit Θ_1 von der Größenordnung 1 Sekunde,

von 1.10^{-5} *cm* Radius eine Wiederkehrzeit Θ_1 von der Größenordnung 10^{-11} Sekunden.

Diese kolossalen Unterschiede in den Wiederkehrzeiten jenes teilweisen Entmischungszustandes erklären uns hinreichend, warum man die Diffusion von O_2 und N_2 für sichtbare Raumteile als ganz irreversibel betrachten darf, während sie im ultramikroskopischen und teilweise auch im mikroskopischen Gebiete eine durchaus reversible[1] Erscheinung

[1] Richtiger wäre zu sagen, »revertierende«, denn sie kehrt sich von selbst um; dabei hängt es von den unkontrollierbaren Mikrovorgängen ab, wann die Umkehr stattfindet, und nicht von einer etwa von uns vorgenommenen unendlich kleinen Änderung der äußeren makroskopischen Parameter. Dieses indeterministische Moment ist ein der Thermodynamik ganz fremder Gedanke.

ist. So läßt sich für derartige Fälle der Geltungsbereich der thermodynamischen Methoden exakt feststellen.

Quantitativ ungefähr übereinstimmende Schätzungen hatte ich a. a. O. auf Grund einer anderen, mehr hypothetischen Überlegung erhalten. Für das Resultat ist wesentlich der Exponentialfaktor maßgebend, daher kann man mit einer gewissen rohen Annäherung auch sagen: der zweite Hauptsatz gilt für solche Diffusionsvorgänge, welche erheblich außer den Bereich der mittleren Schwankung $\delta = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ fallen. Der Vergleich mit dem Betrag der mittleren Schwankung kann als erster Anhaltspunkt auch sonst, und zwar in solchen Fällen von Nutzen sein, wo wir außerstande sind, die Wiederkehr- oder Erwartungszeiten zu berechnen.



Rutherford E. und **Robinson H.**, Über die Masse und die Geschwindigkeiten der von den radioaktiven Substanzen ausgesendeten α-Teilchen. (Mit 1 Tafel und 3 Textfiguren.) K 1·30

Schrödinger E., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. LI. Radium-*A*-Gehalt der Atmosphäre in Seeham 1813. (Mit 5 Textfiguren.) . . . . . . K 1·80

Schweidler E., v., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität XLIX. Beobachtungen an der luftelektrischen Station Seeham im Sommer 1912. . . . . K 0·60

Sirk H., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXVII. Ein Druckgefälle im Glimmstrom bei Einwirkung eines transversalen Magnetfeldes. (Mit 10 Textfiguren.) . . . . K 2·20

Thaller R., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität L. Luftelektrische Beobachtungen am Gmundenersee und in Grünau (Almtal, Oberösterreich) im Sommer 1912. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·50

Waßmuth A., Über die Gewinnung der kanonischen Form der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik. . . . . K 0·60

Aus den Denkschriften, 90. Bd. (1914).

Mazelle E., Die stündliche Veränderlichkeit der Temperatur im Tageslaufe und die tägliche Periode der Temperatur . . . . K 3·—

Aus den Sitzungsberichten, 123. Bd. (1914).

Aigner F., Experimentelle Studie über den Nachhall. (Mit 1 Tafel und 9 Textfiguren.) K 1·70

Bamberger M. und **Weissenberger G.**, Über die Radioaktivität von Mineralien. I. Pyromorphite. (Vorläufige Mitteilung.) . . . . K 0·30

Basch A., Zur Analyse schwach gedämpfter Schwingungen . . . . K 1·—

— Über Hyperbeln, beziehungsweise Hyperboloide als Präzisionscharakteristika empirisch bestimmter linearer Funktionen. (Mit 1 Textfigur.) . . . . . . K 0·60

Cles H., Freih. v., und **Swoboda F.**, Kinematographische Aufnahme von Geschützprojektilen während der Bewegung bei Tageslicht. Bestimmung der Lage des Geschosses im Raume nahe der Mündung und nahe dem Ziele; Messen der Anfangs- und Endgeschwindigkeit; Messen des Abgangs- und Einfallswinkels; Phasen während des Austrittes des Geschosses aus der Mündung. (Mit 2 Textfiguren und 3 Tafeln.) . . . . K 1·10

Denizot A., Zur Theorie der relativen Bewegung eines starren Massensystems nebst Anwendung auf Foucault's Gyroskop . . . . K 0·80

— Über die Konstante des Stefan Boltzmann'schen Strahlungsgesetzes . . . K 0·30

Eder J. M., Über die Lichtempfindlichkeit reiner Quecksilberverbindungen . . . K 0·30

— Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Kupfer, Aluminium, Gold, Silber, Zink und Kohle bis λ 1850 nach dem Internationalen System . . . K 0·60

— Wellenlängenmessungen nach dem internationalen System im Bogenspektrum der Elemente von Rot bis Infrarot (Lithium, Natrium, Kalium, Caesium, Rubidium, Calcium, Strontium, Barium, Zirkon, Lanthan und Cerium). (I. Abhandlung.) K 0·70

Ehrenhaft F., Über die Quanten der Elektrizität. Der Nachweis von Elektrizitätsmengen, welche kleiner sind als das Elektron (nebst einem Beitrag über die Brown'sche Bewegung in Gasen). (Mit 4 Textfiguren, 1 Skizze und 4 Tafeln.) . . . . K 3·80

Federhofer K., Zur Theorie des Kugelgewölbes. (Mit 2 Textfiguren) . . . . . . K 0·60

Flamm L., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXI. Theoretische Untersuchungen über Ursache und Größe der Reichweiteschwankungen bei den einzelnen α-Strahlen eines homogenen Bündels. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 1·10

Frank Ph., Zur Differentialgeometrie der Brachistochronen (mit Anwendungen auf Hydrodynamik und Variationsrechnung) . . . . K 0·60

Hann J., v., Der tägliche Gang der meteorologischen Elemente am Panamakanal K 1·—

— Meteorologie von Fernando de Noronha, einer kleinen ozeanischen äquatorialen Insel . . . . K 1·40

Haschek Ed., Über Leuchterscheinungen des menschlichen Körpers . . . . . . K 0·40

Hauer F., v., Beiträge zur Theorie der Farbenempfindungen. (Mit 5 Textfiguren) K 0·90

Heimann B., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXV. Über die Lebensdauer des Thoriums . . . . K 0·30

Hevesy G., v. und **Paneth F.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVII. Zur Elektrochemie des Poloniums. (Mit 1 Textfigur.) . . . . . . K 0·40

— und **Paneth F.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVI. Zur Frage der isotopen Elemente. (Mit 4 Textfiguren.) . . . . K 0·70

Hofbauer G., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXII. Die Löslichkeit der Radiumemanation in Alkoholen ($C_n H_{2n+2} O$) und Fettsäuren ($C_n H_{2n} O_2$). (Mit 4 Textfiguren.) . . . . K 0·40

Holmes A. und **Lawson R. W.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXX. Zur Frage des Endproduktes der Thoriumreihe . . . . K 0·70

Hönigschmid O., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LVI. Revision des Atomgewichtes des Urans. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·70

— und **Horovitz St.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIII. Über das Atomgewicht des »Uranbleis«. (II. Mitteilung.) (Mit 2 Tafeln.) . K 1·40

Horovitz K. und **Paneth F.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXIII. Über Adsorptionsversuche mit Radioelementen. (Mit 1 Tafel.) . . . . . . K 0·90

Jäger G., Über den scheinbaren Gewichtsverlust einer Kugel in Luft tieferer Temperatur. K 0·30
Kail G., Messungen im Funkenspektrum der Platinmetalle: Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und Platin im äußersten Ultraviolett . . . . K 1·30
Kailan A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LVII. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 8. . . . . K 1·—
— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LX. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 9. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf wässerige Fumar- und Maleinsäurelösungen . . K 0·60
Kohl E., Über eine mögliche Ursache der Verdopplung der Raoultschen Effekte in verdünnten Lösungen von Elektrolyten . . . . K 0·70
Kohlrausch K. W. F., Zur Methodik der Beweglichkeits- und Wiedervereinigungsmessungen an Ionen in strömender Luft. (Mit 6 Textfiguren.) . . . . . . K 1·10
— Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. LII. Messungen der Beweglichkeit und des Wiedervereinigungskoeffizienten an Ionen der freien Atmosphäre . . . . K 0·90
— und Schrödinger E., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXI. Über die weiche (β) Sekundärstrahlung von γ-Strahlen. (Mit 17 Textfiguren.) K 2·—
Konstantinowsky D., Elektrische Ladungen und Brown'sche Bewegung sehr kleiner Metallteilchen in Gasen. (Ein Beitrag zur Frage des Elementarquantums der Elektrizität.) (Mit 8 Textfiguren und 1 Tafel.) . . . . K 2·—
Lampa A., Über ein Vibroskop. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·40
— Über den Hauteffekt in einem Draht von elliptischem Querschnitt . . . . K 0·30
Lerch F., v., Verdampfungserscheinungen der Th *B*- und Th *C*-Verbindungen . K 0·60
— Über langsame Veränderungen der β-Strahlung radiumhaltiger Präparate. (II. Mitteilung.) . . . . K 1·10
Lippich F., Theorie der Bewegung gestrichener Saiten. (Mit 7 Textfiguren.) . . K 2·30
Mache H. und Bamberger M., Über die Radioaktivität der Gesteine und Quellen des Tauerntunnels und über die Gasteiner Therme. (Mit 4 Textfiguren.) . . . K 2·50
Martin E., Über eine absolute Bestimmung der Kapillaritätskonstante mit dem Jäger'schen Apparate. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·60
Meyer St. und Hess V. F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXII. γ-Strahlenmessung von Mesothorpräparaten. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·60
— Hess V. F. und Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXIV. Neue Reichweitenbestimmungen an Polonium Ionium und Actiniumpräparaten. (Mit 8 Textfiguren.) . . . . K 1·20
— und Przibram K., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LVIII. Über die Verfärbung von Salzen durch Becquerelstrahlen und verwandte Erscheinungen . . . . K 0·40
Michl W. Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXVIII. Zur photographischen Wirkung der α-Teilchen. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·40
— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXIX. Über die Reichweite der α-Strahlen in Flüssigkeiten. (Mit 18 Textfiguren.) . . . . K 1·50
Müller W., Zur Kenntnis der Stoßdauer elastischer Körper. (Mit 2 Textfiguren.) K 0·60
Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIV. Über Absorbierung und Fällung der Radioelemente . . . . K 0·50
— und Fajans K., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LIX. Über den Zusammenhang des Aktiniums mit der Uranreihe . . . . K 0·40
Przibram K., Über die Brown'sche Bewegung nicht kugelförmiger Teilchen. III. Mitteilung: Der Einfluß der Gefäßwand. (Mit 6 Textfiguren.) . . . . K 0·70
Salzmann F., Über das Absorptionsvermögen leuchtender Gase. (Mit 5 Textfiguren.) K 0·80
Scheuer O., Experimentaluntersuchungen an Gasen. (I. Teil.) (Mit 15 Textfiguren.) K 4·40
Schrödinger E., Zur Dynamik der elastischen Punktreihe . . . . K 0·60
Schmidt W., Über das Wesen des Donners. (Mit 3 Textfiguren.) . . . . K 1·60
Smoluchowski M., v., Studien über Molekularstatistik von Emulsionen und deren Zusammenhang mit der Brown'schen Bewegung . . . . K 0·80
Sterneck R., v., Über den Einfluß der Erdrotation auf die halbtägigen Gezeiten der Adria. (Mit 1 Kartenskizze im Text und 1 Textfigur.) . . . . K 1·10
— Über »Seiches« an den Küsten der Adria . . . . K 1·—
Szarvassi A., Über das Turbulenzproblem . . . . K 0·40
Thaller R., Bestimmung der Konstante von Ra *D*. (Mit 1 Textfigur.) . . . . . . K 0·30
Tumlirz O., Zur Theorie freier Flüssigkeitsstrahlen. Strahldruck bei senkrechter Strahlrichtung. (Mit 4 Textfiguren.) . . . . K 1·30
Valle G., Über diskontinuierliche Entladungen. (Mit 16 Textfiguren.) . . . . . . K 2·30
Vujević P., Über die Beschaffenheit der täglichen Temperaturkurve. (Mit 3 Textfiguren.) K 1·20
Waßmuth A., Über eine neuartige, der statistischen Mechanik entnommene Formulierung des Maxwell-Boltzmann'schen Verteilungsgesetzes . . . . K 0·40
Wolf K., Zur Gültigkeit des Saint-Venant'schen Prinzips bei den Balkenproblemen. (Mit 5 Textfiguren.) . . . . K 0·80
— Zur Integration der Gleichung $\Delta\Delta F = 0$ durch Polynome im Falle des Staumauernproblems. (Mit 6 Textfiguren.) . . . . K 0·90